

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-134442

(43)Date of publication of application : 10.05.2002

---

(51)Int.Cl. H01L 21/304  
B24B 37/00  
C09K 3/14  
H01L 21/306

---

(21)Application number : 2000-327296

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.10.2000

(72)Inventor : AMANOKURA HITOSHI  
MASUDA KATSUYUKI  
KURATA YASUSHI  
UCHIDA TAKESHI  
TERASAKI HIROKI  
KAMIGATA YASUO

---

(54) POLISHING SOLUTION FOR METALS AND POLISHING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polishing solution for metals which has high polishing rate of metals with a low etching rate, resulting in a high productivity with low dishing and little erosion and is suited to manufacturing high-reliability semiconductor devices of fine, and to provide thin film structures superior in electrical characteristics.

SOLUTION: The polishing solution contains oxidizers of metals, metal oxide dissolvents, metal anticorrosives and water. The anticorrosives contain a compound having a pyrimidine skeleton.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-134442  
( P2002-134442A )

(43) 公開日 平成14年5月10日 (2002.5.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 C 3 C 0 5 8
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H 5 F 0 4 3
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 Z
H 0 1 L 21/306		H 0 1 L 21/306	M

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2000-327296( P2000-327296 )	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成12年10月26日 (2000.10.26)	(72) 発明者	天野倉 仁 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	増田 克之 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	100086494 弁理士 穂高 哲夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属用研磨液及び研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 金属の研磨速度が大きくエッチング速度が小さいため、生産性が高く、ディッシング及びエロージョンが小さい金属用研磨液を提供することにより、微細化、薄膜化、寸法精度、電気特性に優れ、信頼性の高い半導体デバイスの製造に好適な金属用研磨液を提供する。

【解決手段】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、金属防食剤、及び水を含有する研磨液であり、金属防食剤がピリミジン骨格を有する化合物を含有する金属用研磨液。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、金属防食剤、及び水を含有する研磨液であり、金属防食剤がピリミジン骨格を有する化合物を含有することを特徴とする金属用研磨液。

【請求項 2】 ピリミジン骨格を有する化合物が、4-アミノピラゾロ [3, 4-d] ピリミジン、1, 2, 4-トリアゾロ [1, 5-a] ピリミジン、2-メチル-5, 7-ジフェニル- (1, 2, 4) トリアゾロ [1, 5-a] ピリミジン及び2-メチルサルファニル-5, 7-ジフェニル- (1, 2, 4) トリアゾロ [1, 5-a] ピリミジンから選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項 1 記載の金属用研磨液。

【請求項 3】 金属防食剤が、ピリミジン骨格を有する化合物とトリアゾール骨格を有する化合物とを含有する請求項 1 又は 2 記載の金属用研磨液。

【請求項 4】 トリアゾール骨格を有する化合物が、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール及び1-ヒドロキシベンゾトリアゾールから選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項 3 記載の金属用研磨液。

【請求項 5】 金属の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項 1～4 いずれか記載の金属用研磨液。

【請求項 6】 重量平均分子量が 500 以上の水溶性ポリマーを含有する請求項 1～5 いずれか記載の金属用研磨液。

【請求項 7】 重量平均分子量が 500 以上の水溶性ポリマーが、多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル及びそれらの塩、並びにビニル系ポリマーから選ばれた少なくとも1種のポリマーである請求項 6 項記載の金属用研磨液。

【請求項 8】 酸化金属溶解剤が、有機酸、有機酸エステル、有機酸のアンモニウム塩及び硫酸から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項 1～7 いずれか記載の金属用研磨液。

【請求項 9】 研磨される金属が、銅、銅合金及び銅若しくは銅合金の酸化物から選ばれる少なくとも1種を含む金属である請求項 1～8 いずれか記載の金属用研磨液。

【請求項 10】 研磨される金属のバリア層が、タングステン、窒化タングステン、タングステン合金、又はその他のタングステン化合物である請求項 1～9 いずれか記載の金属用研磨液。

【請求項 11】 研磨定盤の研磨布上に請求項 1～10 いずれか記載の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨すること

を特徴とする研磨方法。

【請求項 12】 研磨定盤の研磨布上に請求項 1～10 いずれか記載の一つの金属用研磨液を供給しながら、金属とバリア層を有する基板を連続して研磨する請求項 1 記載の研磨方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に半導体デバイスの配線工程において好適に用いられる金属用研磨液及びそれを用いた研磨法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路 (LSI) の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨 (CMP) 法もその一つであり、LSI 製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許第 4944836 号明細書に開示されている。

【0003】近年、LSI を高性能化するために、配線材料として銅合金の利用が試みられている。しかし、銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅合金薄膜を CMP により除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平 2-278822 号公報に開示されている。

【0004】金属の CMP の一般的な方法は、円形の研磨定盤 (プラテン) 上に研磨パッドを貼り付け、研磨パッド表面を金属用研磨液で浸し、基体の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力 (研磨圧力或いは研磨荷重) を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

【0005】CMP に用いられる金属用研磨液は、一般には酸化剤及び固体砥粒からなり必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、金属防食剤が添加される。まず酸化によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMP の進行とともに凸部の金属層が除去されて基体表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌 (Journal of Electrochemical Society) の第 138 巻 11 号 (1991 年発行) の 3460～3464 頁に開示されている。

【0006】CMP による研磨速度を高める方法として酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に溶解させてしまうと固体砥粒による削り取りの効果が増

すためであると解釈できる。但し、凹部の金属膜表面の酸化層も溶解（エッチング）されて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッチングが進行してしまい、平坦化効果が損なわれることが懸念される。これを防ぐためにさらに金属防食剤が添加される。平坦化特性を維持するためには、酸化金属溶解剤と金属防食剤の効果のバランスを取ることが重要であり、凹部の金属膜表面の酸化層はあまりエッチングされず、削り取られた酸化層の粒が効率良く溶解されCMPによる研磨速度が大きいことが望ましい。

【0007】このように酸化金属溶解剤と金属防食剤を添加して化学反応の効果を加えることにより、CMPによる研磨速度が向上すると共に、CMPされる金属層表面の損傷（ダメージ）も低減される効果が得られる。

【0008】しかしながら、従来のCMPによる埋め込み配線形成は、（1）埋め込まれた金属配線の表面中央部分が等方的に腐食されて皿の様に窪む現象（ディッシング）の発生、配線密度の高い部分で絶縁膜も研磨されて金属配線の厚みが薄くなる現象（エロージョン或いはシニング）の発生、（2）研磨傷（スクラッチ）の発生、（3）研磨後の基体表面に残留する研磨カスを除去するための洗浄プロセスが複雑であること、（4）廃液処理に起因するコストアップ、（5）金属の腐食、等の問題が生じる。

【0009】ディッシングや研磨中の銅合金の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶解剤及びBTA（ベンゾトリアゾール）を含有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は例えば特開平8-83780号公報に記載されている。

【0010】銅または銅合金のダマシ配線形成やタングステン等のプラグ配線形成等の金属埋め込み形成においては、埋め込み部分以外に形成される層間絶縁膜である2酸化シリコン膜の研磨速度も大きい場合には、層間絶縁膜ごと配線の厚みが薄くなるエロージョンが発生する。その結果、配線抵抗の増加やパターン密度等により抵抗のばらつきが生じるために、研磨される金属膜に対して二酸化シリコン膜の研磨速度が十分小さい特性が要求される。そこで、酸の解離により生ずる陰イオンにより二酸化シリコンの研磨速度を抑制するため、研磨液のpHを $pK_a - 0.5$ よりも大きくする方法が提唱されている。この技術は、例えば特許第2819196号公報に記載されている。

【0011】一方、配線の銅或いは銅合金等の下層には、層間絶縁膜中への銅拡散防止のためにバリア層として、タングステンや窒化タングステン及びタングステン合金やその他のタングステン化合物等が形成される。したがって、銅或いは銅合金を埋め込む配線部分以外では、露出したバリア層をCMPにより取り除く必要があ

る。しかし、これらのバリア層導体膜は、銅或いは銅合金に比べ硬度が高いために、銅または銅合金用の研磨材料の組み合わせでは十分なCMP速度が得られず、バリア層をCMPにより取り除く間に銅または銅合金等がエッチングされ配線厚さが低下するという問題が生じる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、金属の研磨速度が大きくエッチング速度が小さいため、生産性が高く、ディッシング及びエロージョンが小さい金属用研磨液を提供することにある。微細化、薄膜化、寸法精度、電気特性に優れ、信頼性の高い半導体デバイスの製造に好適な金属用研磨液を提供することにある。本発明の他の目的は、上記の発明の効果に加え、さらに金属の腐食が小さい金属用研磨液を提供することにある。微細化、薄膜化、寸法精度、電気特性に優れ、信頼性の高い半導体デバイスの製造に好適な金属用研磨液を提供することにある。本発明の他の目的は、上記の発明の効果に加え、さらに研磨速度が大きい金属用研磨液を提供することにある。微細化、薄膜化、寸法精度、電気特性に優れ、信頼性の高い半導体デバイスの製造に好適な金属用研磨液を提供することにある。本発明の他の目的は、上記の発明の効果に加え、さらに生産性が高くディッシング及びエロージョンが小さい金属用研磨液を提供することにある。微細化、薄膜化、寸法精度、電気特性に優れ、信頼性の高い半導体デバイスの製造に好適な金属用研磨液を提供することにある。本発明の他の目的は、上記の発明の効果に加え、さらに研磨の面内均一性が高い金属用研磨液を提供することにある。微細化、薄膜化、寸法精度、電気特性に優れ、信頼性の高い半導体デバイスの製造に好適な金属用研磨液を提供することにある。本発明の他の目的は、上記の発明の効果に加え、さらに研磨の面内均一性が高い金属用研磨液を提供することにある。微細化、薄膜化、寸法精度、電気特性に優れ、信頼性の高い半導体デバイスの製造に好適な金属用研磨液を提供することにある。本発明の他の目的は、銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物用として、上記の発明の効果の有する金属用研磨液を提供することにある。微細化、薄膜化、寸法精度、電気特性に優れ、信頼性の高い半導体デバイスの製造に好適な金属用研磨液を提供することにある。本発明の他の目的は、タングステン、窒化タングステ

ン、タングステン合金、その他のタングステン化合物等のバリア層用として、上記の発明の効果を有する金属用研磨液を提供することにより、微細化、薄膜化、寸法精度、電気特性に優れ、信頼性の高い半導体デバイスの製造に好適な金属用研磨液を提供することにある。に好適である。本発明の他の目的は、微細化、薄膜化、寸法精度、電気特性に優れ、信頼性の高い半導体デバイスの研磨方法を提供することにある。本発明の他の目的は、上記の発明の効果に加え、さらに生産性に優れる半導体デバイスの研磨方法を提供することにある。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、酸化剤、酸化金属溶解剤、金属防食剤、及び水を含有する研磨液であり、金属防食剤がピリミジン骨格を有する化合物であることを特徴とする金属用研磨液に関する。本発明は、上記ピリミジン骨格を有する化合物が、4-アミノピラゾロ[3, 4-d]ピリミジン、1, 2, 4-トリアゾロ[1, 5-a]ピリミジン、2-メチル-5, 7-ジフェニル- (1, 2, 4) トリアゾロ[1, 5-a]ピリミジン及び2-メチルサルファニル-5, 7-ジフェニル- (1, 2, 4) トリアゾロ[1, 5-a]ピリミジンから選ばれる少なくとも1種の化合物である金属用研磨液に関する。本発明は、上記金属防食剤が、ピリミジン骨格を有する化合物とトリアゾール骨格を有する化合物とを併用することを特徴とする金属用研磨液に関する。本発明は、トリアゾール骨格を有する化合物が1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾールから選ばれる少なくとも1種の化合物である金属用研磨液に関する。本発明は、上記金属の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれる少なくとも1種の化合物である金属用研磨液に関する。本発明は、重量平均分子量が500以上の水溶性ポリマーを含有する上記金属用研磨液に関する。本発明は、重量平均分子量が500以上の水溶性ポリマーが、多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル及びそれらの塩、並びにビニル系ポリマーから選ばれた少なくとも1種のポリマーから選ばれた少なくとも1種のポリマーである上記金属用研磨液に関する。本発明は、上記酸化金属溶解剤が、有機酸、有機酸エステル、有機酸のアンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種の化合物である金属用研磨液に関する。本発明は、研磨される金属が、銅、銅合金及び銅若しくは銅合金の酸化物から選ばれる少なくとも1種を含む金属である上記金属用研磨液に関する。本発明は、研磨される金属のバリア層が、タングステン、窒化タングステン、タングステン合金、又はその他のタングステン化合物である上記金属用研磨液に関する。本発明は、研磨定盤の研磨布上に上記金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板

を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨することとを特徴とする研磨方法に関する。本発明は、研磨定盤の研磨布上に上記金属用研磨液を供給しながら、金属とバリア層を連続して研磨する上記研磨方法に関する。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の金属用研磨液は、主要構成成分として金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、金属防食剤、及び水からなる。

【0015】本発明の金属の酸化剤としては、過酸化水素 ( $H_2O_2$ )、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられ、中でも過酸化水素が特に好ましい。これらは1種類単独で、若しくは2種類以上混合して用いることができる。基体が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物などによる汚染は望ましくないため、不揮発成分を含まない酸化剤が望ましい。但し、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。但し、適用対象の基体が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

【0016】本発明の酸化金属溶解剤は、水溶性のものであれば特に制限はないが、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3, 3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等の有機酸、これらの有機酸エステル及びこれら有機酸のアンモニウム塩等が挙げられる。また塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、これら無機酸のアンモニウム塩類、例えば過硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム等、クロム酸等が挙げられる。これらの中では、実用的なCMP速度を維持しつつ、エッチング速度を効果的に抑制できるという点でギ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸が銅、銅合金及び銅若しくは銅合金の酸化物から選ばれた少なくとも1種の金属層を含む積層膜に対して好適である。これらは1種類単独で、若しくは2種類以上混合して用いることができる。

【0017】本発明の金属防食剤は、ピリミジン骨格を有するものであれば特に制限はなく、ピリミジン、1, 2, 4-トリアゾロ[1, 5-a]ピリミジン、1, 3, 6, 7, 8-ヘキサハイドロ-2H-ピリミド[1, 2-a]ピリミジン、1, 3-ジフェニル-ピリミジン-2, 4, 6-トリオン、1, 4, 5, 6-テトラハイドロピリミジン、2, 4, 5, 6-テトラアミノピリミジンサルフェイト、2, 4, 5-トリハイドロキシピリミジン、2, 4, 6-トリアミノピリミジン、

2, 4, 6-トリクロロピリミジン、2, 4, 6-トリメトキシピリミジン、2, 4, 6-トリフェニルピリミジン、2, 4-ジアミノ-6-ヒドロキシルピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、2-アセトアミドピリミジン、2-アミノピリミジン、2-メチル-5, 7-ジフェニル- (1, 2, 4) トリアゾロ (1, 5-a) ピリミジン、2-メチルサルファニル-5, 7-ジフェニル- (1, 2, 4) トリアゾロ (1, 5-a) ピリミジン、2-メチルサルファニル-5, 7-ジフェニル-4, 7-ジヒドロ- (1, 2, 4) トリアゾロ (1, 5-a) ピリミジン、4-アミノピラゾロ [3, 4-d] ピリミジン等が挙げられ、特に、研磨速度、エッチング速度の点から4-アミノピラゾロ [3, 4-d] ピリミジン、1, 2, 4-トリアゾロ [1, 5-a] ピリミジン、2-メチル-5, 7-ジフェニル- (1, 2, 4) トリアゾロ [1, 5-a] ピリミジン、2-メチルサルファニル-5, 7-ジフェニル- (1, 2, 4) トリアゾロ (1, 5-a) ピリミジンが好ましい。これらは1種類単独で、若しくは2種類以上混合して用いることができる。

【0018】また、ピリミジン骨格を有する金属防食剤と併用するトリアゾール骨格を有する化合物としては、特に制限はないが、2-メルカプトベンゾチアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2, 3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル (-1H-) ベンゾトリアゾール、4-カルボキシル (-1H-) ベンゾトリアゾールメチルルエステル、4-カルボキシル (-1H-) ベンゾトリアゾールブチルエステル、4-カルボキシル (-1H-) ベンゾトリアゾールオクチルエステル、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、[1, 2, 3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル] [1, 2, 4-トリアゾリル-1-メチル] [2-エチルヘキシル] アミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス [(1-ベンゾトリアゾリル) メチル] ホスホン酸等が挙げられる。

【0019】本発明において用いられる水溶性ポリマーとしては、重量平均分子量が500以上であれば特に制限はなく、例えばアルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、寒天、カドラン及びプルラン等の多糖類；ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ (p-スチレンカルボン酸)、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル

酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル及びそれらの塩；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマー等が挙げられる。但し、適用する基体が半導体集積回路用シリコン基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、酸若しくはそのアンモニウム塩が望ましい。基体がガラス基板等である場合はその限りではない。その中でもペクチン酸、寒天、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドン、それらのエステル及びそれらのアンモニウム塩が好ましい。

【0020】本発明における金属の酸化剤の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、金属防食剤、水溶性ポリマー及び水の総量100gに対して、0.1~50gとすることが好ましく、0.2~40gとすることがより好ましく、0.3~30gとすることが特に好ましい。配合量が0.1g未満では、金属の酸化が不十分でCMP速度が低く、50gを超えると、研磨面に荒れが生じる傾向がある。

【0021】本発明における酸化金属溶解剤成分の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、金属防食剤、水溶性ポリマー及び水の総量100gに対して0.001~10gとすることが好ましく、0.01~8gとすることがより好ましく、0.02~5gとすることが特に好ましい。この配合量が0.001g未満になると研磨カスが増加する傾向にあり、10gを超えると、エッチングの抑制が困難となる傾向がある。

【0022】本発明における金属防食剤の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、金属防食剤、水溶性ポリマー及び水の総量100gに対して0.001~10gとすることが好ましく、0.01~8gとすることがより好ましく、0.02~5gとすることが特に好ましい。この配合量が0.001未満では、エッチングの抑制が困難となる傾向があり、10gを超えると研磨速度が低くなってしまいう傾向がある。

【0023】本発明における水溶性ポリマーの配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、金属防食剤、水溶性ポリマー及び水の総量100gに対して0~10gとすることが好ましく、0.01~8gとすることがより好ましく、0.02~5gとすることが特に好ましい。この配合量が10gを超えると研磨速度が低下する傾向がある。水溶性ポリマーの重量平均分子量は500以上とすることが好ましく、1500以上とすることがより好ましく5000以上とすることが特に好ましい。重量平均分子量の上限は特に規定するものではないが、溶解性の観点から500万以下である。重量平均分子量が500未満では高い研磨速度が発現しない傾向にある。本発

明では、重量平均分子量が500以上である少なくとも1種以上の水溶性ポリマーを用いることが好ましい。

【0024】本発明の金属用研磨液には、上述した材料のほかにアルミナ、シリカ、セリア等の固体砥粒、界面活性剤、ピクトリアピュアブルー等の染料、フタロシアニングリーン等の顔料等の着色剤を含有させてもよい。

【0025】本発明を適用する金属としては、銅、銅合金及び銅若しくは銅合金の酸化物が挙げられ、公知のスパッタ法、メッキ法により成膜された金属膜に適用される。

【0026】本発明を適用する金属のバリア層としては、タングステン、窒化タングステン、タングステン合金、その他のタングステン化合物、チタン、窒化チタン、チタン合金、その他のチタン化合物、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、その他のタンタル化合物、から選ばれた少なくとも1種の金属バリア層を含む積層膜である。

【0027】本発明の研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法である。研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダと研磨布（パッド）を貼り付けた（回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある）定盤を有する一般的な

研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は基板が飛び出さないように200rpm以下の低回転が好ましい。被研磨膜を有する半導体基板の研磨布への押し付け圧力が1～100KPaであることが好ましく、CMP速度のウエハ面内均一性及びパターンの平坦性を満足するためには、5～50KPaであることがより好ましい。研磨している間、研磨布には金属用研磨液をポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨布の表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。研磨終了後の半導体基板は、流水中でよく洗浄後、スピンドライ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

（研磨液作製方法） 表1及び表2に示すような配合で実施例1～8及び比較例1～2で用いる金属用研磨液を作製した。

【0029】

【表1】

材料(質量部)		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
酸化剤	過酸化水素	5	5	5	5	5	5	5	5
	FeCl <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—
酸化金属溶解剤	リンゴ酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—
	マロン酸	—	—	—	—	—	—	—	0.5
金属防食剤	4-アミノピラゾロ[3,4-d]ピリミジン	0.3	0.3	0.3	—	—	—	—	—
	1,2,4-トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン	—	—	—	0.3	—	0.3	0.3	0.3
	2-メチル-5,7-ジフェニル-(1,2,4)トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン	—	—	—	—	0.3	—	—	—
	ベンゾトリアゾール	0.1	0.1	—	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水溶性ポリマー	ポリアクリル酸(重量平均分子量:25000)	—	0.1	0.1	0.1	0.1	—	0.1	0.1
	ポリビニルピロリドン(重量平均分子量:30000)	—	—	—	—	—	0.1	—	—
水		90	90	90	90	90	90	90	90
固体砥粒	AEROSIL50 (日本アエロジル社製シリカ微粉末)	—	—	—	—	—	—	1.0	—

【0030】

【表2】



材料(質量部)		比較例1	比較例2
酸化剤	過酸化水素	5	5
	FeCl <sub>3</sub>	—	—
酸化金属溶解剤	リンゴ酸	0.5	0.5
	マロン酸	—	—
金属防食剤	4-アミノピラゾロ[3,4-d]ピリミジン	—	—
	1,2,4-トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン	—	—
	2-メチル-5,7-ジフェニル-(1,2,4)トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン	—	—
	ベンゾトリアゾール	0.1	—
水溶性ポリマー	ポリアクリル酸(重量平均分子量:25000)	0.1	0.1
	ポリビニルピロリドン(重量平均分子量:30000)	—	—
水		90	90
固体砥粒	ABROSIL50 (日本アエロジル社製シリカ微粉末)	—	—

(研磨条件)

基板：厚さ1500nmの銅金属を形成したシリコン基板

厚さ200nmのタンタル膜を形成したシリコン基板  
配線溝深さ0.5μm/バリア層：タンタル膜厚50nm/銅膜厚1.0μmのパターン付き基板

研磨パッド：(IC1000(ロデール社製))

研磨圧力：210g/cm<sup>2</sup>(20.58KPa)、基板と研磨定盤との相対速度：36m/min(研磨品評価項目)

研磨速度：各膜の研磨前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

エッチング速度：攪拌した金属用研磨液(室温、25℃、攪拌100rpm)への浸漬前後の銅層膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

ディッシング量：二酸化シリコン中に深さ0.5~100μmの溝を形成して、公知のスパッタ法によってバリア層として厚さ50nmのタンタル膜を形成し、同様にスパッタ法により銅膜を1.0μm形成して公知の熱処理によって埋め込んだシリコン基板を用い、基板表面全面で二酸化シリコンが露出するまで研磨を行った。次

に、触針式段差計で配線金属部幅100μm、絶縁膜部幅100μmが交互に並んだストライプ状パターン部の表面形状から、絶縁膜部に対する配線金属部の膜減り量を求めた。

エロージョン量：上記ディッシング量評価用基板に形成された配線金属部幅4.5μm、絶縁膜部幅0.5μmが交互に並んだ総幅2.5mmのストライプ状パターン部の表面形状を触針式段差計により測定し、ストライプ状パターン周辺の絶縁膜フィールド部に対するパターン中央付近の絶縁膜部の膜減り量を求めた。

配線抵抗値：基板表面全面で二酸化シリコンが露出するまで研磨を行った後に、配線抵抗値の測定を行った。ディッシング量測定部の幅100μm銅配線パターンにおいて、配線長さ1mmの配線抵抗値を測定した。また、エロージョン量測定部の幅4.5μm銅配線パターンにおいて、配線長さ1mmの配線抵抗値を測定した。実施例1~8及び比較例1~2のCMPによる研磨速度、エッチング速度、ディッシング量、エロージョン量、及び配線抵抗値を表3及び表4に示した。

【0031】

【表3】

材料		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
研磨速度 (nm/min)	銅金属	220	300	180	310	290	250	350	330
	タングステンバリア層	15	20	20	25	23	21	36	26
エッチング速度 (nm/min)	銅金属	3	2	5	1.5	2	3	2	2
	タングステンバリア層	2	1	1	1	2	1	1	2
ディッシング量(nm)		70	65	75	70	73	70	65	68
エロージョン量(nm)		30	30	25	28	27	26	31	29
配線抵抗値 (Ω)	ディッシング評価部100μm	0.352	0.368	0.361	0.372	0.362	0.359	0.363	0.361
	エロージョン評価部4.5μm	7.01	7.08	7.10	7.09	7.05	7.11	7.03	7.11

【0032】

【表4】



31A001

材料		比較例1	比較例2
研磨速度 (nm/min)	銅金属	300	120
	タングステンバリア層	30	15
エッチング速度 (nm/min)	銅金属	2	30
	タングステンバリア層	10	8
ディッシング量(nm)		105	150
エロージョン量(nm)		70	90
配線抵抗値 (Ω)	ディッシング評価部100μm	0.398	0.450
	エロージョン評価部4.5μm	7.25	8.02

【0033】比較例1では、タングステンバリア層のエッチング速度が大きいためにディッシング及びエロージョンが大きく配線抵抗値が増加している。また、比較例2では、銅金属及びタングステンバリア層のエッチング速度が大きいためにディッシング及びエロージョンが大きく配線抵抗値が増加している。それに対し実施例1～8では、銅金属とタングステンバリア層のエッチング速度が小さいため良好なディッシング及びエロージョン特性により配線抵抗の増加が少ない。

#### 【0034】

【発明の効果】本発明により、金属の研磨速度が大きくエッチング速度が小さいため、生産性が高く、ディッシング及びエロージョンが小さい金属用研磨液が得られた。この金属用研磨液は、微細化、薄膜化、寸法精度、電気特性に優れ、信頼性の高い半導体デバイス及び機器に好適である。本発明により、上記の発明の効果に加え、さらに金属の腐食が小さい金属用研磨液が得られた。この金属用研磨液は、微細化、薄膜化、寸法精度、電気特性に優れ、信頼性の高い半導体デバイス及び機器

に好適である。本発明により、上記の発明の効果に加え、さらに生産性が高くディッシング及びエロージョンが小さい金属用研磨液が得られた。この金属用研磨液は、微細化、薄膜化、寸法精度、電気特性に優れ、信頼性の高い半導体デバイス及び機器に好適である。本発明により、上記の発明の効果に加え、さらに研磨の面内均一性が高い金属用研磨液が得られた。この金属用研磨液は、微細化、薄膜化、寸法精度、電気特性に優れ、信頼性の高い半導体デバイス及び機器に好適である。本発明により、銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物用として、上記の発明の効果をも有する金属用研磨液が得られた。この金属用研磨液は、微細化、薄膜化、寸法精度、電気特性に優れ、信頼性の高い半導体デバイス及び機器に好適である。本発明により、タングステン、窒化タングステン、タングステン合金、その他のタングステン化合物等のバリア層用として、上記の発明の効果をも有する金属用研磨液が得られた。この金属用研磨液は、微細化、薄膜化、寸法精度、電気特性に優れ、信頼性の高い半導体デバイス及び機器に好適である。本発明により、微細化、薄膜化、寸法精度、電気特性に優れ、信頼性の高い半導体デバイスの研磨方法が得られた。本発明により、上記の発明の効果に加え、さらに生産性に優れる半導体デバイスの研磨方法が得られた。

フロントページの続き

(72)発明者 倉田 靖  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 内田 剛  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 寺崎 裕樹  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 上方 康雄  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 3C058 CB01 CB02 CB03 CB10 DA02  
DA12 DA17  
5F043 AA26 BB18 BB30 DD16 FF07  
GG02